

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-231451

(43)Date of publication of application : 20.08.1992

(51)Int.Cl.

C23C 4/10

C04B 32/02

(21)Application number : 02-408612

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP  
TOCALO CO LTD  
ONODA CEMENT CO LTD

(22)Date of filing : 28.12.1990

(72)Inventor : TAIRA HATSUO  
IMAWAKA HIROSHI  
HARADA YOSHIO  
MIFUNE NORIYUKI  
NAGATA NORIFUMI  
YOGORO TAKAYUKI

(54) THERMAL SPRAY MATERIAL AND SPRAYED HEAT-RESISTANT MEMBER

(57)Abstract:

PURPOSE: To manufacture a thermal spray material having excellent heat resistance and thermal impact resistance by blending  $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$  with  $\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$  in a specified ratio.

CONSTITUTION: A thermal spray material of  $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ - $\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$  series oxide having a compsn. constituted of, by weight,  $40 \leq 2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \leq 85$  and  $15 \leq \text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2 \leq 60$  as well as  $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2 = 100$  is prepd. Furthermore, the grain size of the above oxide material is regulated to 5 to  $500 \mu\text{m}$ , and its average grain size is preferably regulated to 10 to  $100 \mu\text{m}$  in particular. By applying plasma spraying to the above material, deposit excellent in heat resistance and heat insulating properties is formed on a substrate, so that its peeling can be prevented, and its cost can furthermore be reduced.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-231451

(43) 公開日 平成4年(1992)8月20日

(51) Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 4/10		6919-4K		
C 0 4 B 32/02	C	7351-4G		

審査請求 未請求 請求項の数5(全5頁)

(21) 出願番号 特願平2-408612

(22) 出願日 平成2年(1990)12月28日

(71) 出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(71) 出願人 000109875

トーカロ株式会社

兵庫県神戸市東灘区深江北町4丁目13番4号

(71) 出願人 000000240

小野田セメント株式会社

山口県小野田市大字小野田6276番地

(74) 代理人 弁理士 矢耒 知之 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 溶射被覆用材料及び溶射被覆耐熱部材

(57) 【要約】

【目的】 経済的であつ延長された寿命を有する耐熱、耐熱衝撃を有する溶射被覆用材料を提供すること。

【構成】  $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$  系酸化物で、組成は重量％表示で  $40 \leq 2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \leq 85$ 、 $15 \leq \text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2 \leq 60$ 、かつ  $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2 = 100$  から成ること。



20 μm

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$  系酸化物で、組成は重量％表示で  $40 \leq 2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \leq 85$ 、 $15 \leq \text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2 \leq 60$ 、かつ  $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2 = 100$  から成ることを特徴とする溶射被覆用材料。

【請求項2】 耐熱金属材料で構成された部品において、該部品はその表面に設けられた前記耐熱金属材料と同等もしくはより高温耐食性に富む金属被覆層を有し、更に該金属被覆層上に請求項第1項記載の溶射被覆用材料を溶射したことを特徴とする溶射被覆耐熱部材。

【請求項3】 請求項第1項記載の各系酸化物材料が化合物、複合物、または混合物の粒子であることを特徴とする溶射被覆用材料。

【請求項4】 請求項第1項記載の酸化物材料の粒径が  $5 \sim 500 \mu\text{m}$  に調整され、特に平均粒子径が  $10 \sim 100 \mu\text{m}$  であることを特徴とする溶射被覆用材料。

【請求項5】 請求項第2項記載の溶射被覆用材料が、請求項第3項記載の溶射被覆用材料であることを特徴とする溶射被覆耐熱部材。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はセラミックスや金属等の表面改善のための溶射被覆膜として用いられる。耐熱性を付与された断熱性に優れる溶射被覆用材料および、耐熱性部品の高温耐久性向上技術のうちで、特にガスタービン、燃焼器等の部品として、これらの溶射被覆用材料を、最適なプラズマ溶射法により被覆した耐熱部材に関する。

【0002】

【従来の技術】 耐熱耐熱衝撃部材に要求される高温特性は、年々過酷化を増している。中でもガスタービンは、高温で稼働されるほど高い効率を発揮するので、その稼働温度の上昇を絶えず要求されている。そのため、それに対応できる耐熱性と耐熱衝撃性を兼ねている材料として  $\text{SiC}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  等のファインセラミックスが検討されているが、現時点では衝撃強度的に問題があるためガスタービン部品は金属材料を基本に製造されている。しかし、 $\text{Ni}$  基、 $\text{Co}$  基などの耐熱金属材料は、その使用を  $1000^\circ\text{C}$  以下に限定される。それ故それらがガスタービン部品に適用されるにあたっては、冷却あるいは熱遮蔽する方法が種々検討されてきた。熱遮蔽とはガスタービン等の高温耐熱部品の金属（以下母材と称する）の表面にセラミック層を形成し母材温度を下げることであり、以前から熱伝導率が低く、かつ耐衝撃性および輻射率が高いセラミック粉末を溶射被覆用材料として用いられている。これまでこのような用途に使用されている材料として例えば  $\text{Y}_2\text{O}_3$  等の希土類酸化物を安定化剤として添加した  $\text{ZrO}_2$  等があげられる。しかしながら、現在最良とされているこの溶射材料を使用して得ら

2

れる溶射被覆でも急冷、急熱の激しい熱サイクルを加えられるガスタービンでは被覆層は母材から剥離を生じ、その機能を失う傾向が見られた。また、これらの材料は希土類酸化物を使用しているため単味で使用すると値段が高く、製造された溶射材料も非常に高価なものとなり、工業用等の構造材料部材に多量に使用することはコスト的にかなり問題がある。

【0003】 一般に急熱、急冷の激しい熱サイクル下で溶射被覆材料を使用すると母材と被膜の間に熱的歪みが生じ、急激な母材の熱膨張に追従できず被覆層の亀裂、剥離が生じ十分な耐用性を示さない。これ故に、単に熱伝導率が低だけでなく膨張係数も、母材のそれに近い値を有する溶射材料の開発が種々行われている。また、剥離の主因である金属とセラミック層との間に両者を混合ないしは複合してなる層を設けた（例えば特開昭55-113880等）、或いはセラミック層に高温、長時間の熱処理によって微細な割れを形成させ（例えば特開昭56-54905等）た部品やセラミック層形成後急冷することで層内に微細な割れを形成させ（例えば特開昭58-87273等）た部品等、種々の提案がなされている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記の従来手段ではそれぞれ改善はされているものの、熱サイクル試験等の成績からその効果は限定されていた。本発明はこうした現況を考慮し、 $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$  等に比べ非常に安価で製品収率がよく経済的かつ延長された寿命を有する耐熱、耐熱衝撃を有する溶射被覆用材料、及びこれを施されたガスタービン部品、燃焼器部品の如き溶射被覆耐熱部材を提供することを目的としている。

【0005】

【課題を解決するための手段】 発明者らは、耐熱性、および耐熱衝撃性を具備するような材料を見出すべく鋭意研究を重ねてきた。その結果、天然資源としても存在する珪酸マグネシウム系化合物と  $\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$  の組合せにより、耐熱性、耐熱衝撃性に優れた希土類を使用しない安価な全く新しい溶射材料が得られることを見出した。すなわち本発明は、

1)  $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$  系酸化物で、組成は重量％表示で  $40 \leq 2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \leq 85$ 、 $15 \leq \text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2 \leq 60$ 、かつ  $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2 = 100$  から成ることを特徴とする溶射被覆用材料。

2) 耐熱金属材料で構成された部品において、該部品はその面に設けられた前記耐熱金属材料と同等もしくはより高温耐食性に富む金属被覆層を有し、更に該金属被覆層上に請求項第1項記載の溶射被覆用材料を溶射したことを特徴とする溶射被覆耐熱部材。

3) 請求項第1項記載の各系酸化物材料が化合物、複合物、または混合物の粒子であることを特徴とする溶射被

覆用材料。

4) 請求項第1項記載の酸化材料の粒径が $5 \sim 500 \mu\text{m}$ に調整され、特に平均粒径が $10 \sim 100 \mu\text{m}$ であることを特徴とする溶射被覆用材料。

5) 請求項第2項記載の溶射被覆用材料が、請求項第3項記載の溶射被覆用材料であることを特徴とする溶射被覆耐熱部材。である。以下本発明について具体的に説明する。

【0006】高温安定性であり耐熱効果が高く比較的熱膨張率が大きくかつ安価で製造できるセラミックス材料について珪酸マグネシウムを出発原料とする溶射被覆用材料の開発を試みた。珪酸マグネシウム系化合物には「 $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 」「 $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 」等が知られている。しかし $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ は含有 $\text{SiO}_2$ 量が相対的に高く、溶射時の濡れ性の悪さから母材との密着性が悪くなり、熱サイクルを加えることにより、亀裂が発生する。このような結果から珪酸マグネシウム溶射材料には $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ を選択した。また、断熱、耐熱性の相乗効果を上げるために、種々の研究から $\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$ を選びだし、本発明溶射被覆用材料はこれらを複数で用いた。これら耐熱、断熱効果を有する材料を複数で用いることは、従来の断熱材料と比較してより優れた耐熱、断熱性を発現し、信頼性の高い被覆層形成が期待できるからである。 $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ は $\text{MgO}$ と $\text{SiO}_2$ の粉末を混ぜたもの（以下、混合物）、これらを電気炉等で所定の温度にて焼成したもの（以下、化合物）、もしくは天然鉱物として存在するフォルステライトを使用するのが有効である。 $\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$ も $\text{CaO}$ と $\text{ZrO}_2$ の粉末の混合物及び化合物として使用するのが有効である。そして、 $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ と $\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$ は両者の粉末混合物、化合物、もしくはスプレードライヤー等で噴霧造粒した複合物が好ましい。

【0007】本発明の溶射材料は、粒径 $5 \sim 500 \mu\text{m}$ に調整され、特に平均粒径が $10 \sim 100 \mu\text{m}$ に調整されるのが好ましい。本発明について組成範囲を上記のように限定したものは以下の理由による。 $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ が85重量%より多い場合は高温安定作用の低下で起こる。 $\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$ が60重量%より多い場合は熱膨張率が小さく母材の熱膨張率に追従できなくなり剥離を生ずるので、好ましくない。本発明溶射材料の粒径が $5 \mu\text{m}$ 以下の場合は溶射ガンへ供給される粉の流れが悪く良好な被膜となりえず溶射時の歩留りも低下する。また、 $500 \mu\text{m}$ 以上の場合は溶射被膜中に未溶融粒子が形成され被膜の密着性及び物性の低下を招く。

【0008】本発明の溶射材料は、2種類の材料を種々の割合で化合、複合、もしくは混合することに特徴がある。これにより耐用性の向上がはかられる。またこの材料を溶射した被膜は、優れた耐熱性、断熱性を有しているばかりでなく、母材と類似の熱間膨張挙動を示す。このことにより被膜の剥離損傷を抑制できた本溶射材料の

工業的意義は大きい。

【0009】以下に本発明の種々の実施例について説明する。寿命低下の主因であるセラミックス層の剥離は、金属とセラミックスの膨張係数の相違に基づく熱応力に起因するため、これを緩和するために比較的熱膨張係数の大きなセラミックスを種々選択して熱衝撃試験を実施した。基材は $50 \times 50 \times 5 \text{mm}$ のNi基合金（IN939：Ni-Co-Cr-W系合金）を用い、アルミナ粉末でプラスト処理した後、まず高温耐食性に富む金属としてNiCrAlY合金を $100 \mu\text{m}$ 減圧プラズマ溶射し、更にその上に表1に示す各セラミックスを平均粒径約 $30 \mu\text{m}$ に調整した溶射材料を最適条件のもとでプラズマ溶射した。得られた試験片は $1100^\circ\text{C}$ で15分間加熱、室温で15分間冷却という熱衝撃試験に供され、亀裂発生までの熱サイクル回数を調査した。結果を表1に示す。

【0010】本試験結果より、No. 7の $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 - 15 \text{wt}\% \text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$ （複合原料）からNo. 15の $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 - 60 \text{wt}\% \text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$ （複合原料）が耐熱衝撃10回以上の耐用性を示し良好な耐熱衝撃性を有することが判明した。尚、 $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$ 系原料に関しては、複合物が最も良好で、次いで化合物、混合物の順で耐熱衝撃性に優れていることが本試験で判明した。図1に良好な耐熱衝撃性を示したNo. 9の $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 - 25 \text{wt}\% \text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$ を代表例として被膜の断面を示した。被膜内に微細な垂直亀裂が多数存在し、この垂直亀裂により耐熱衝撃性が向上したものと推定される。

【0011】

【実施例】実施例1

灯油を使用している発電用ガスタービン1段、2段静翼にNiCrAlYを $0.1 \text{mm}$ 減圧溶射し、更に、その上に平均粒径 $30 \mu\text{m}$ に調整された本発明の溶射被覆材料、 $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 - 25 \text{wt}\% \text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$ （複合原料）、 $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 - 40 \text{wt}\% \text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$ （複合原料）をそれぞれ $0.2 \text{mm}$ 溶射し、タービン入口ガス温度 $1100^\circ\text{C}$ で約1年間使用したが、本発明被覆の剥離などなく良好に推移している。

【0012】実施例2

実施例1の発電用ガスタービンの燃焼器内面に、下盛層としてNiCrAlYを $0.15 \text{mm}$ 減圧溶射し、その上に表1で示す試験片No. 9の $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 - 25 \text{wt}\% \text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$ 、No. 12の $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 - 40 \text{wt}\% \text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$ 、No. 15の $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 - 60 \text{wt}\% \text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$ と同様の材料を大気中で各々 $0.3 \text{mm}$ プラズマ溶射した燃焼器内筒を燃焼室温度 $1150 \sim 1300^\circ\text{C}$ で1年間使用したが、本発明のNo. 9、No. 12、No. 15の被膜はいずれも健全であり良好に推移している。尚、本実

施例で比較材料としたNo. 1, No. 2, No. 4の被膜はいずれも3~6カ月以内で亀甲状亀裂や剥離をおこした。

\*【0013】  
【表1】

\*

区別	No.	試料	剥離回数	平均径径
比較例	1	$ZrO_2-8wt\%Y_2O_3$	4	31.0
	2	$2HfO \cdot SiO_2$	4	30.5
	3	$CaO \cdot ZrO_2$	8	29.6
	4	$2HfO \cdot SiO_2-5wt\%CaO \cdot ZrO_2$ (複合原料)	4	31.0
	5	$2HfO \cdot SiO_2-10wt\%CaO \cdot ZrO_2$ (複合原料)	8	32.0
	6	$2HfO \cdot SiO_2-65wt\%CaO \cdot ZrO_2$ (複合原料)	8	31.0
本発明	7	$2HfO \cdot SiO_2-15wt\%CaO \cdot ZrO_2$ (複合原料)	12	32.0
	8	$2HfO \cdot SiO_2-20wt\%CaO \cdot ZrO_2$ (複合原料)	12	28.5
	9	$2HfO \cdot SiO_2-25wt\%CaO \cdot ZrO_2$ (複合原料)	18	31.5
	10	$2HfO \cdot SiO_2-25wt\%CaO \cdot ZrO_2$ (複合原料)	15	41.0
	11	$2HfO \cdot SiO_2-25wt\%CaO \cdot ZrO_2$ (複合原料)	14	25.5
	12	$2HfO \cdot SiO_2-40wt\%CaO \cdot ZrO_2$ (複合原料)	14	36.0
	13	$2HfO \cdot SiO_2-45wt\%CaO \cdot ZrO_2$ (複合原料)	13	33.5
	14	$2HfO \cdot SiO_2-55wt\%CaO \cdot ZrO_2$ (複合原料)	13	28.0
	15	$2HfO \cdot SiO_2-80wt\%CaO \cdot ZrO_2$ (複合原料)	12	30.0

( $\mu m$ )

【0014】

【発明の効果】上記の結果から明らかな如く、本発明の溶射被覆用材料は耐熱性、耐熱衝撃性に対する抵抗性が極めて大きく機械的強度も優れている。本発明溶射被覆用材料を溶射した被覆層を用いれば、優れた熱遮蔽効果と耐熱性を有するとともに信頼性の高い高効率なタービン翼を得ることができ、かつ希土類酸化物を使用しない

ことからコスト低減に大きく貢献出来るなどの効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】  $2HfO \cdot SiO_2-25wt\%CaO \cdot ZrO_2$  (複合原料) 溶射被膜の結晶の構造を示す断面写真である。

【図1】




---

フロントページの続き

(72)発明者 平 初雄  
兵庫県姫路市広畑区富士町1番地 新日本  
製鐵株式会社広畑製鐵所内

(72)発明者 今若 寛  
兵庫県姫路市広畑区富士町1番地 新日本  
製鐵株式会社広畑製鐵所内

(72)発明者 原田 良夫  
兵庫県神戸市東灘区深江北町4-13-4  
トーカロ株式会社内

(72)発明者 三船 法行  
兵庫県神戸市東灘区深江北町4-13-4  
トーカロ株式会社内

(72)発明者 永田 憲史  
東京都江東区豊洲1丁目1番7番 小野田  
セメント株式会社セラミックス研究所内

(72)発明者 余頃 孝之  
東京都江東区豊洲1丁目1番7番 小野田  
セメント株式会社セラミックス研究所内